# IAP20 Rec'd FCT/FTO 12 JAN 2006

## 明細書

キャパシタの劣化判定方法

技術分野

- [0001] 本発明は、電極体間に電解液を配置したキャパシタの劣化判定方法に関する。 背景技術
- [0002] 電極体間に電解液を配置したキャパシタとして、例えば、電気二重層キャパシタ(以下、単にキャパシタとも略記する)が知られている。電気二重層キャパシタは、電極材料の比表面積が大きく、かつ、電気化学的に不活性の活性炭と、電解質とを組み合わせて、大きな電気二重層容量を利用する。電気二重層キャパシタの特徴は、たとえば、充放電の際に電気化学反応を伴わず、大電流での急速充放電が可能であり、化学電池と比較して出力密度が大きいことである。電気二重層キャパシタは、大電流発生回路、瞬時補償電源やロードレベリング回路などへの応用が期待されている。
- [0003] 上記キャパシタは、長時間の使用により内部の電解液が徐々に蒸発し、その結果、 内部抵抗が増大し、静電容量が減少するというドライアップモードの劣化が進行し、 いずれ寿命に達する。
- [0004] 従来のキャパシタの劣化判定方法の一例は、測定信号として低周波の方形波信号を加えるとともに、その応答信号の所定部分を積分し、その積分値に基づいてキャパシタの特性変化を検出する。この劣化判定方法は、特開平6-432024号に開示されている。また、別の一例は、キャパシタの通電制御を行い、その端子間電圧が所定値に達した時点から所定時間内にキャパシタの端子間電圧が劣化基準電圧に達した場合に劣化状態にあると判定する。この劣化判定方法は、特開2001-297954号に開示されている。
- [0005] さらに、別の一例は、キャパシタの表面の温度上昇を測定し劣化を判定する。前述の劣化判定方法は、特開2001-85283号に開示されている。また、キャパシタのインピーダンス特性に関する技術が、例えば、Brian E. Conway著「電気化学キャパシタ 基礎・材料・応用」株式会社エヌ・ティー・エス発行、2001年6月5日、P. 393-401に開示されている。

- [0006] しかしながら、従来のキャパシタの劣化判定方法は、測定信号源、A/D変換器等の回路部及びCPUによる信号処理が必要となり得、測定する装置が高価になり得、 劣化検出の手法も複雑になり得る。また、キャパシタの表面温度による劣化判定は、 測定精度が問題となり得る。
- [0007] また、一般に公知の従来の電解キャパシタの劣化判定方法は、測定されたデータ の蓄積が莫大になり得、そのデータに基づいて劣化を判定する回路装置も高価で複雑になり得る。
- [0008] さらに、電気二重層キャパシタのような電極体間に電解液を配置したキャパシタの 劣化判定を行う場合、その容量成分と直流コンデンサ抵抗(以下、DCRと称す)成分 とを測定し、その測定結果を基に判断を行う方法も考えられる。これらの容量成分と DCR成分との測定は、直流電圧法と交流インピーダンス法とが知られている。直流 電圧法は、キャパシタを充放電する際の直流電圧の挙動を基にそれらを測定する。 交流インピーダンス法は、キャパシタに対して交流電圧を印加し、そのインピーダンス 値からそれらを導き出す。
- [0009] 直流電圧法は、充放電における直流電圧から直接測定するため正確な測定結果が得られる反面、充放電のためにキャパシタ内の電荷の多くを使用するため、劣化判定に多くの電力が消費されてしまうということがあり得る。また、交流インピーダンス法は、交流電圧の周波数特性を利用するため消費電力は少なくてすむ。しかし、キャパシタの劣化が進んだ状態において直流電圧法で求めた値よりも小さくなり、あたかも劣化していないものと判定しまうことがあり得、その信頼性が低くなることがあり得る。

#### 発明の開示

- [0010] 本発明は、測定精度を高めて信頼性を向上した交流インピーダンス法によるキャパシタの劣化判定方法を提供する。
- [0011] 本発明のキャパシタの劣化判定方法は、一対の電極体と電極体間に配置された電解液とを備えたキャパシタに交流電圧を印加して、交流電圧の周波数によるインピーダンス特性を測定して劣化判定を行う方法である。電解液の劣化によってインピーダンス特性に現れる変曲点を予め求め、変曲点より低い周波数領域のインピーダンス

値に基づく特性値を予め定めた特性値と比較して劣化判定を行うようにした。本方法によって、キャパシタの劣化判定における測定精度が高められるとともに、その判定に要する消費電力を抑制することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は本発明の第1実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為の回路図である。

[図2]図2は本発明の実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為のキャパシタの断面図である。

[図3]図3は同キャパシタのインピーダンス特性図である。

[図4]図4は同劣化判定方法のフロー図である。

[図5]図5は本発明の第2実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為のキャパシタの劣化限界のDCR/Z比の特性図である。

[図6]図6は本発明の実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為の電気二重層キャパシタの断面図である。

#### 符号の説明

- [0013] 1 電極体
  - 1a 集電体
  - 1b 活性炭
  - 2 セパレータ
  - 3 電解液
  - 4 ハウジング
  - 5,26 リード端子
  - 6,24 封口体
  - 7, 8, 11 特性インピーダンス軌跡
  - 10 拡散抵抗成分
  - 12, 15, 16 変曲点
  - 13 DCR測定周波数領域
  - 14 容量性周波数領域

- 20 コンデンサ素子
- 21 電極端子
- 22 粘着テープ
- 23 金属ケース
- 25 凹溝
- 27 ハトメ金具
- 28,52 電気二重層キャパシタ
- 50 入力電源部
- 51 負荷部
- 53 劣化測定部
- 54 異常表示部

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明の実施例について、図面を用いて説明する。
- [0015] (第1実施例)

図1は、本発明の第1実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為の 回路図である。同図は、入力電源部50より電圧を印加して負荷部51を動作するよう にしたものであり、その一部は電気二重層キャパシタ52を充電する。そして、入力電 源部50が異常になった場合や高電力が必要となった場合などに、キャパシタ52より 電力を負荷部51に供給するようになっている。キャパシタ52は、長時間の使用や使 用環境等により劣化する。劣化測定部53は、キャパシタ52の劣化を測定して判定し 、劣化と判定した場合は、異常表示部54が警報や表示等で報知する。

[0016] 本発明の実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為の電気二重層キャパシタの形状としては、メモリバックアップ用のコイン型と、パワー用の円筒型とがある。コイン型(図示せず)は、上端を開口した背の低い円筒形の金属ケースに、円板状の下部電極、セパレータ、上部電極を順次積層し、内部に電解液を注入したものである。金属ケースの内周縁部に、絶縁と封止のためのガスケットを収納し、上面に金属蓋を被せ、金属ケースと金属蓋とが直接接触しないようにしてカシメ加工した構成である。

- [0017] また、本発明の実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を説明する為の円筒形の電気二重層キャパシタの構成を図6に示す。図6において、電気二重層キャパシタ28は、次のように構成されている。コンデンサ素子20は、細長帯状の金属箔、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどを集電体とする。この集電体の両面又は片面に、活性炭とカーボンとバイングからなる分極電極を塗布し、これを2枚用意する。これら集電体の間に、同様に細長帯状で絶縁と電解液保持のためのセパレータとを介在する。それぞれの集電体に、1本づつ電極端子21を接続する。そして、コンデンサ素子20は、これらを渦巻状に巻回して、最後に粘着テープ22で固定して構成される。コンデンサ素子20の電極端子21は、封口体24に設けられたハトメ金具27に接続される。有底筒状で、上端部付近に凹溝25を形成した金属ケース23に、リード端子26を外部に突出させて、コンデンサ素子20を収納する。電解液(図示せず)を注入し、金属ケース23の上端部を内側に折り曲げて密封する。
- [0018] 図2は、本発明の実施例におけるキャパシタの劣化判定を説明する為の他のキャパシタの断面図である。このキャパシタは、一対の電極体1と、電極体1間に配置された電解液3とを備える。そして、電解液3で満たされたハウジング4の内部に、一対の電極体1と、電極体1間に配置されたセパレータ2と、各電極体1に接続されたリード端子5と、ハウジング4を密封する封口体6とを備える。電極体1は、アルミニウムなどの金属からなる集電体1aの壁面に、活性炭1bを被覆することで形成される。電解液3がゲル状などの粘性の高いものであれば、セパレータ2を省くことも可能である。
- [0019] 本発明の第1実施例におけるキャパシタの劣化判定は、劣化測定部53が、交流インピーダンス法により、測定して判定を行うものである。交流インピーダンス法では、非常に省電力な測定を行うことができるが、測定精度を高め、その測定結果の信憑性を向上することが重要になる。
- [0020] 図3は、本発明の第1実施例におけるキャパシタのインピーダンス特性を示す図である。本実施例のキャパシタに交流電圧を印加し、その交流電圧の周波数によるインピーダンス特性を測定する。同図の縦軸はインピーダンス値で、横軸は一定の交流電圧を印加したときの周波数である。縦軸および横軸は、共に対数軸である。本実施例のキャパシタにおける使用初期のインピーダンス特性は、特性インピーダンス軌跡

7のようになる。そして、本キャパシタが使用されることにより、キャパシタを構成する電解液3、活性炭1b、集電体1aの構成要素自体の抵抗成分、いわゆる等価直列抵抗 (ESR) 9が増加し、インピーダンス特性は軌跡8のようになる。

- [0021] さらにキャパシタが使用されていくと、等価直列抵抗がさらに増加するとともに、電解液3の劣化物が電解液3中に現れ出し、その劣化物が活性炭1bの表面やセパレータ2に付着するようになる。そして、イオンの移動に対する抵抗成分、いわゆる拡散抵抗成分10が構成されるようになり、インピーダンス特性は、電解液の劣化によって発生する変曲点12を有した軌跡11のようになる。
- [0022] 本発明は、変曲点12の存在を踏まえ、上側に凸状の変曲点12より低く、下側に凸状の別の変曲点16よりも高い周波数領域13のインピーダンス値で判定する。但し、別の変曲点16とは、インピーダンス値が周波数0から急激に減少する領域14から、なだらかに減少する領域13に変わる変曲点16のことである。これにより、本実施の形態のキャパシタの劣化判定方法は、直流電圧法から導き出される測定結果とほぼ一致した精度の高い結果を得ることができるとともに、交流インピーダンス法のメリットである省電力測定を実現することができる。
- [0023] 図4は、本発明の第1実施例におけるキャパシタの劣化判定方法のステップを示すフロー図である。
- [0024] まず、使用されるキャパシタ52と同タイプの電気二重層キャパシタの劣化特性を得る。本実施例においては、劣化特性を得る為のキャパシタに、温度50℃で、負荷(2.0~2.5V)を印加し、10000~15000時間後のインピーダンス特性を測定する。この劣化特性は温度をさらに高くすることにより時間を短くすることもできる。
- [0025] この劣化させたときのインピーダンス特性から、電解液の劣化によって発生する変曲点12を求め、この変曲点12よりも低い周波数を測定周波数として決定し、その周波数とインピーダンス値を劣化測定部53に記憶させる。また、キャパシタ52を組み込まれた回路の製品設計からキャパシタ52の劣化限界インピーダンス値を決め、劣化測定部53に記憶させる(S1)。
- [0026] そして、キャパシタ52を組み込んだ回路を動作させることにより、キャパシタ52が徐々に劣化する。この回路の動作中に、予め決めた所定時間ごとに、キャパシタ52に

交流電圧を印加して、予め設定した周波数でインピーダンス値を測定する(S2)。

- [0027] 測定されたインピーダンス値と予め劣化測定部53に記憶させた劣化限界のインピーダンス値とを比較する(S3)。測定されたインピーダンス値が劣化限界のインピーダンス値以下であれば異常なしと判断して(S4のNo)、キャパシタ52を続けて使用する。一方、測定したインピーダンス値が劣化限界のインピーダンス値を超える場合は、キャパシタ52が劣化したと判断して(S4のYes)、異常表示部54は警告ランプなどで、交換要求を表示する(S5)。
- [0028] 以上のように、本実施例のキャパシタの劣化判定方法は、インピーダンス特性の変曲点12より低い周波数領域13におけるインピーダンス値で、キャパシタの劣化を判定する。これにより、キャパシタの劣化を、精度良く判定でき、判定の信頼性が向上でき、その測定に用いる電力も省電力にすることができる。
- [0029] なお、キャパシタの劣化判定を、交流インピーダンス特性の変曲点12よりも高い周波数で測定して判定しようとすると、図3に示すように、キャパシタが劣化していても、インピーダンス値は低い値を示すので、キャパシタの劣化判定に大きな誤差が生じ得、劣化判定の精度が悪くなり得る。
- [0030] なお、図1は、本実施例において電気二重層キャパシタ52を使用する場合の基本 回路であり、本発明はこの回路構成に限定されない。
- [0031] (第2実施例)
  - 本発明の第2実施例におけるキャパシタの劣化判定方法では、まず、キャパシタの 劣化限界の特性を、まず直流電圧法により、そのDCRを測定する。次に、第1実施 例と類似の方法で、劣化限界の交流インピーダンス特性(以下、Zと記す)を測定する 。そして、先に得たDCRとZとの相関(DCR/Z)を求める。図5は、本発明の第2実 施例におけるキャパシタの劣化限界のDCR/Z比を示す図である。縦軸および横軸 は、共に対数軸である。
- [0032] 図5より、キャパシタの劣化限界における変曲点15より低い周波数のDCR/Z比を取得し、劣化測定部53に記憶させる。そして、第1実施例と同様に、キャパシタ52を組み込んだ回路を動作させると、キャパシタ52が徐々に劣化する。この回路の動作中に、予め決めた所定時間ごとに、交流電圧を印加して、予め設定した周波数によ

るZを測定すると共に、DCRも測定する。測定したDCR/Z比が、予め劣化測定部53に記憶させた劣化限界のDCR/Z比以下であれば、キャパシタは劣化していないと判断して、キャパシタを続けて使用する。もし、測定したDCR/Zの比が劣化限界のDCR/Z比を超えた場合は、キャパシタが劣化したと判断して、警告ランプなどで表示させるようにする。

[0033] 以上のように、本実施例によるキャパシタの劣化判定方法は、交流インピーダンス 法の測定精度を高め、判定の信頼性が向上できる。

#### [0034] (第3実施例)

本発明の第3実施例におけるキャパシタの劣化判定方法を、図3を用いて説明する。図3において、キャパシタのインピーダンス値が、周波数0から急激に減少する領域14は、キャパシタの自己放電に伴う電力勾配の容量成分を現す容量性周波数領域である。この容量性周波数領域14によりキャパシタの劣化判定を行うことができる。

- [0035] 本実施例によれば、自己放電を利用することで、キャパシタの劣化判定に要する電力消費を抑制できる。
- [0036] なお、本発明において、交流インピーダンス法を用いたインピーダンス値の測定や、キャパシタの自己放電を用いた容量成分の測定は、その精度を高めるために、電圧変動の少ない、キャパシタの非使用時に、行うことが望ましい。
- [0037] また、昨今、燃料電池車などの車載用電源として、この電気二重層キャパシタを用いることが提案されている。特に車載用の電源のように、その容量が限られる場合には、電源の電力消費を極力抑制することが望まれる。このような分野において、先に述べた交流インピーダンス法を用いたインピーダンス値の測定や、キャパシタの自己放電を用いた容量成分の測定が有効となる。また、劣化判定の精度をより高めるためには、車載用電源においても、電圧変動の少ない、電源の非使用時に測定することが望ましい。
- [0038] また、本実施例においては、キャパシタを電気二重層キャパシタの場合で説明したが、本発明はこの実施例に限定されない。一対の電極体と、電極体間に配置された電解液とを備えたキャパシタとしては、レドックスキャパシタであっても同様の効果を奏する。

# 産業上の利用可能性

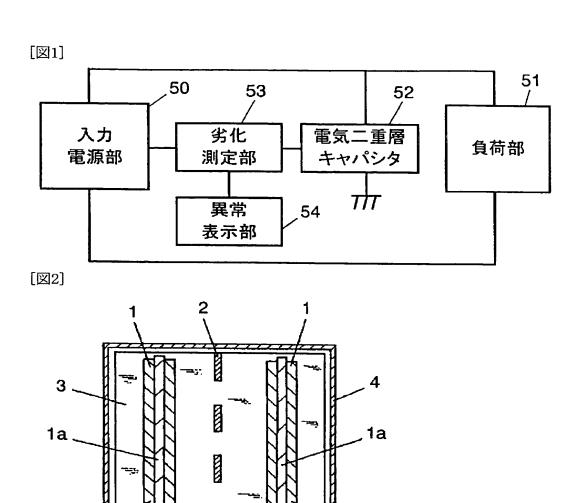
[0039] 本発明にかかる電極体間に電解液を配置したキャパシタの劣化判定方法は、省電力化できるという効果を有し、特に小型化が要望される車載用途等において有用である。

## 請求の範囲

- [1] 一対の電極体と前記電極体間に配置された電解液とを備えたキャパシタに交流電圧 を印加して、前記交流電圧の周波数によるインピーダンス特性を測定して劣化判定 を行う方法であって、
  - 前記電解液の劣化によって前記インピーダンス特性に現れる変曲点を予め求め、前記変曲点より低い周波数領域のインピーダンス値に基づく特性値を、予め定めた特性値と比較して、劣化判定を行うようにしたキャパシタの劣化判定方法。
- [2] 横軸を右に行くほど周波数が高く、縦軸を上に行くほどインピーダンス値が高くなるよう、前記インピーダンス特性を表示した場合に、前記変曲点は上側に凸状の第1の変曲点であり、さらに、前記変曲点とは異なる下側に凸状の変曲点を第2の変曲点とする請求項1に記載のキャパシタの劣化判定方法。
- [3] 前記特性値は、前記第1の変曲点より低く、かつ、前記第2の変曲点より高い周波数におけるインピーダンス値である請求項2に記載のキャパシタの劣化判定方法。
- [4] 前記特性値は、前記第1の変曲点より低く、かつ、前記第2の変曲点より高い周波数において、予め劣化することにより求めたインピーダンス値と直列コンデンサ抵抗値との相関により求めた値である請求項2に記載のキャパシタの劣化判定方法。
- [5] 前記特性値は、前記第1の変曲点より低く、さらに前記第2の変曲点よりも低い周波数において、前記キャパシタの自己放電に伴う電圧変化に基づき得られた容量成分である請求項2に記載のキャパシタの劣化判定方法。

# 要約書

測定精度を高めて信頼性を向上した交流インピーダンス法によるキャパシタの劣化判定方法が開示されている。このキャパシタの劣化判定方法は、一対の電極体と電極体間に配置された電解液とを備えたキャパシタに交流電圧を印加して、交流電圧の周波数によるインピーダンス特性を測定して劣化判定を行う方法である。電解液の劣化によってインピーダンス特性に現れる変曲点(12)を予め求め、変曲点(12)より低い周波数領域(13)のインピーダンス値を比較して劣化判定を行うようにした。

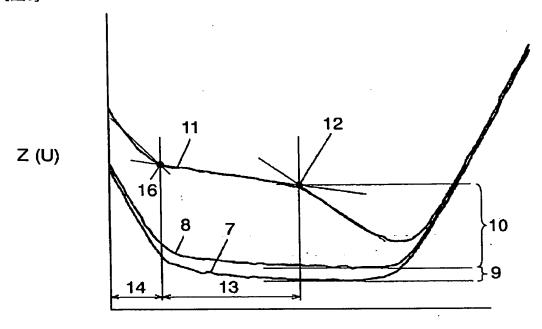


1b

1b

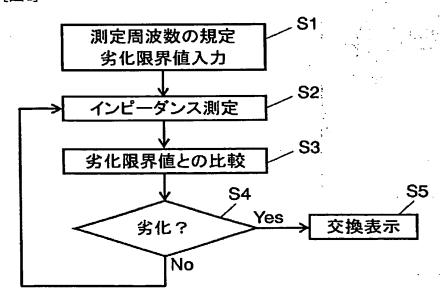
5



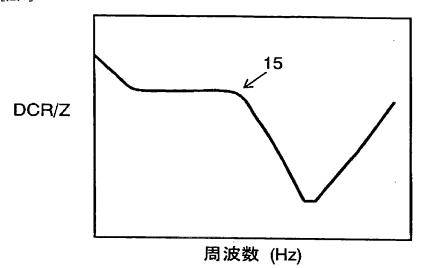


周波数 (Hz)

# [図4]



[図5]



[図6]

